

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110414

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18			C 0 1 B 33/18	C
33/154			33/154	
33/158			33/158	
33/159			33/159	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-293270	(71) 出願人	000104814 クニミネ工業株式会社 東京都千代田区岩本町 1 丁目10番 5 号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月17日	(72) 発明者	前野 昌弘 山口県宇部市小羽山 4 - 8 - 39
		(72) 発明者	桑原 東方 栃木県黒磯市美原町 4 - 821
		(72) 発明者	榊田 明子 栃木県黒磯市東栄 2 - 7 - 7
		(74) 代理人	弁理士 飯田 敏三

(54) 【発明の名称】 無水シリカ微粉末及び撥水性シリカ微粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無水シリカ微粉末を表面活性を損なわないで、比較的本和な条件で、かつ、低コストで製造する方法を提供する。さらに、低コスト、簡便に、かつ、あらためて表面処理を行うことなく撥水性シリカ微粉末を製造する方法を提供する。

【解決手段】 ケイ酸及び／又はケイ酸塩を含んでなる粘土鉱物を酸処理後、分離してシリカヒドロゲルを得、これを水及び／又は有機溶媒中に分散処理してシリカ分散液とし、次いでこれを有機溶媒と共に共沸脱水した後、乾燥及び／又は焼成する無水シリカ微粉末の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ酸及び／又はケイ酸塩を含んでなる粘土鉱物を酸処理後、分離してシリカヒドロゲルを得、これを水及び／又は有機溶媒中に分散処理してシリカ分散液とし、次いでこれを有機溶媒と共に共沸脱水した後、乾燥及び／又は焼成することを特徴とする無水シリカ微粉末の製造方法。

【請求項2】 共沸脱水を酸触媒の存在下で行った後、焼成することを特徴とする請求項1記載の無水シリカ微粉末の製造方法。

【請求項3】 シリカ分散液のシリカ濃度が5～40重量％である請求項1又は2記載の無水シリカ微粉末の製造方法。

【請求項4】 ケイ酸及び／又はケイ酸塩を含んでなる粘土鉱物を酸処理して得たシリカヒドロゲルを水及び／又は有機溶媒中に分散させてシリカ分散液とし、次いでこれを酸触媒の存在下で共沸脱水しうる有機溶媒と共に共沸脱水した後、乾燥することを特徴とする撈水性シリカ微粉末の製造方法。

【請求項5】 シリカ分散液のシリカ濃度が5～40重量％である請求項4記載の撈水性シリカ微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無水シリカ微粉末及び撈水性シリカ微粉末の製造方法に関する。さらに詳しくは、ケイ酸及び／又はケイ酸塩を含んでなる、入手容易な粘土鉱物より、湿式法で廉価に無水シリカ微粉末及び撈水性シリカ微粉末を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】非晶質の合成シリカは、ゴム、樹脂、接着剤、塗料、インク、化粧品、医薬品など様々な分野で、補強剤、増粘剤、沈降防止剤、分散剤など種々の用途に利用されている。この無水シリカの従来の製造方法は、乾式法と湿式法の2つに大別できる。前者にはハロゲン化ケイ素を酸水素炎中で高温加水分解する方法等があるが、原料が高価であることや、1000℃以上の高温で処理を行う必要があることなどから、コストが高くなるという問題があった。また、この方法で得られる無水シリカは内部表面積を持たない構造であることが確認されており、用途が限定されるという難点があった。一方、後者の湿式法は、ケイ酸ソーダと鉱酸および塩類を水溶液中で反応させる方法である。この湿式法においては、シリカヒドロゲルより無水シリカ微粉末を製造する方法としては、シリカヒドロゲル中の水分を有機溶媒で置換し、この有機溶媒をオートクレーブ中にて臨界温度、臨界圧力で気化させるエアロゲル法などが知られている。エアロゲル法の場合、臨界状態を形成する装置が高価となることや高温高压での処理を必要とするため乾式法と同様コスト高になるうえ安全性についても課題が

あるなどの問題がある。また、この方法で得られた微粒子シリカは上記のように生成条件が厳しいために表面活性が失われる欠点がある。このようなことから、無水シリカ微粒子を表面活性を損なわないで、比較的温和な条件で、低コストで製造しうる方法の開発が望まれている。

【0003】また、この無水シリカ表面のシラノール基を、さらに、ハロシラン、アルコキシシラン、シラザン、シロキサン等のシラン化合物と反応させることにより、疎水性に表面改質することも行われている。表面改質した撈水性シリカは高分子材料との親和性がよく、平衡水分が上昇しないなどの優れた物性を持ち、従来、シリコーンオイル、シランカップリング剤、チタネート系・アルミネート系カップリング剤などで表面改質して製造されているが、これらの処理剤が高価であるため製品コストについての課題はさらに大きく、廉価に簡便に撈水性シリカを製造する方法の開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、無水シリカ微粉末を表面活性を損なわないで、比較的温和な条件で、かつ、低コストで製造しうる方法を提供することを目的とする。さらに本発明は、低コスト、簡便に、かつ、あらためて表面処理を行うことなく撈水性シリカ微粉末を製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題に鑑み鋭意研究した結果、ケイ酸を含有する粘土鉱物を直接化学処理後、シリカヒドロゲルを形成させ、これを有機溶媒存在下に共沸脱水させることにより無水シリカ微粉末及び撈水性シリカ微粉末が得られ、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明は、(1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を含んでなる粘土鉱物を酸処理して、ケイ酸分をシリカヒドロゲルとして分離し、このシリカヒドロゲルを分散処理して分散液とし、次いで有機溶媒共存下に共沸脱水した後、乾燥及び／又は焼成することを特徴とする無水シリカ微粉末の製造方法、(2)共沸脱水を酸触媒の存在下で行った後、焼成することを特徴とする

(1)項記載の無水シリカ微粉末の製造方法、(3)シリカヒドロゲルの水分散液のシリカ濃度が5～40重量％である(1)又は(2)項記載の無水シリカ微粉末の製造方法、(4)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を含んでなる粘土鉱物を酸処理して得たシリカヒドロゲルを水及び／又は有機溶媒中に分散させてシリカ分散液とし、次いでこれを酸触媒の存在下で共沸脱水しうる有機溶媒と共に共沸脱水した後、乾燥することを特徴とする撈水性シリカ微粉末の製造方法、及び(5)シリカヒドロゲルの水分散液のシリカ濃度が5～40重量％である(4)項記載の撈水性シリカ微粉末の製造方法を提供するもので

ある。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明方法において、原料としてケイ酸及び／又はケイ酸塩を含んでなる粘土鉱物を用いる。具体的には、ケイ酸を主成分とするものとしては例えばケイ藻土、ケイ華、アロフェン、川原毛粘土、ケイ酸白土、クリストバライトなど、ケイ酸塩を主成分とするものとしては、酸性白土、ベントナイト、タルクなどのスメクタイト鉱物、蛇紋岩などのクリソタイル鉱物、沸石などのゼオライト鉱物、ハロイサイト、カオリナイトなどのカオリン鉱物、アスベスト、セピオライトなどのセピオライト鉱物などの天然鉱物をあげることができる。タルク、カオリナイト、ベントナイトなど、不純物（ケイ酸及び／又はケイ酸塩以外の成分）として酸に難溶あるいは不溶性のものを含む粘土鉱物を用いる場合は、酸処理の前に化学処理、熱処理などを行って結晶構造を破壊することが必要である。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。好ましくはスメクタイト鉱物、カオリン鉱物、セピオライト鉱物、蛇紋石鉱物、ゼオライトを用いる。

【0007】これらの粘土鉱物を酸によって処理し、ケイ酸及び／又はケイ酸塩を分離する。このとき使用する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの鉱酸及びシュウ酸、酢酸、クエン酸などの有機酸を用いることができ、工業的实施には硫酸、塩酸、硝酸などが好ましく使用される。酸の濃度は原料鉱物の結晶構造、化学成分、形態などによって異なり、適宜選択できるが、例えば酸性白土を硫酸で処理する場合は通常10～40%である。酸処理の条件についても原料鉱物の結晶構造等により異なるが、通常60～150℃、好ましくは80～110℃で8時間以上、好ましくは10～24時間反応を行う。

【0008】このようにして処理して得た酸処理液からシリカヒドロゲルを分離する。シリカヒドロゲルの分離は、ろ過、遠心分離などにより行うことができる。このようにろ過などにより母液から分離したシリカヒドロゲルは、常法により十分水洗することが必要である。

【0009】次にこのシリカヒドロゲルを水及び／又は有機溶媒中に分散させ、シリカ分散液とする。この分散液とは、シリカをコロイド分散したゾルもしくはシリカのサスペンションであり、シリカ単分散液である。有機溶媒は、共沸脱水に用いられるものと同じものが好ましい。分散させる方法としては、ボールミル、媒体攪拌ミル、その他乳化分散機等でシリカヒドロゲルを湿式粉碎し、物理的にゲルの構造を変化させて分散させる方法や、イオン交換法、解膠剤の添加などがあり、好ましくは湿式粉碎である。このとき、シリカ分散液のシリカ濃度を5～40重量%とすることが好ましく、10～30重量%とすることがさらに好ましい。シリカ分散液の濃度が高すぎると、スラリーの粉碎の進行につれて粘度が

上昇し、粉碎効果が減少するために微粉体化が困難となる。また、低すぎると、粘度は上がらないものの粉碎効率が低下し、長時間の粉碎が必要となる。

【0010】次に、このシリカ分散液を有機溶媒の共存下に共沸脱水する。共沸脱水処理を開始する時の分散液中のシリカ（ケイ酸分）の濃度は、好ましくは3～30重量%、より好ましくは5～15重量%とする。用いられる有機溶媒としては、アセトン、ベンゼン、グリセリン、酢酸エチル、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノールなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。前工程で有機溶媒を加えてある場合も、必要に応じて有機溶媒を追加することができる。共沸脱水処理を開始する時の水分量は分散媒体中好ましくは10～60重量%、より好ましくは20～40重量%であり、有機溶媒は分散媒体中、好ましくは40～90重量%、より好ましくは50～60重量%である。有機溶媒との共沸脱水により、分散液中の水分が有機溶媒と置換してシリカが無水化するのを、これを乾燥し、必要に応じてさらに焼成することにより実質的に水分を含有しない無水シリカの微粉末が得られる。この共沸脱水ではシリカの無水化とともに、シリカ表面のシラノール基が有機溶媒と反応してエステル化し、撥水性を発現する。したがって、共沸脱水の際に酸触媒の存在下でエステル化反応を行うことにより、シリカ粒子表面のシラノール基が完全に置換するので、撥水性シリカ微粒子を得ることができる。このときの酸としては、硫酸、塩酸などの鉱酸、フッ化ホウ素酸、塩化アルミニウム、塩化亜鉛などを用いることができ、好ましくは鉱酸を用いる。酸の使用量は、反応液のpHが通常5以下、好ましくは3以下となる量である。酸触媒を使用しない場合、エステル化反応の完結に非常に時間がかかるので、撥水性シリカ微粒子を製造する際には、実用上好ましくない。エステル化反応を迅速に完結させるうえでは、共沸脱水の途中で減った分の有機溶媒を随時補給し、有機溶媒の絶対量を多くしておくことが好ましい。共沸脱水で蒸発した水及び／又は有機溶媒は、回収、分離して再利用することができる。

【0011】反応終了後、ろ過、遠心分離等により母液を分離し、酸触媒を使用した場合はこれを洗浄した後、乾燥及び／又は焼成する。乾燥、焼成の条件は、所望するシリカ微粒子の比表面積や表面性状等に応じて選択されるが、通常、乾燥は、80～200℃、好ましくは100～150℃で24時間程度行う。その後、800℃以上で焼成すると、無水シリカ微粒子の細孔が封孔し、比表面積の低いものとなる。比表面積の高い無水シリカ微粒子を得たい場合の焼成温度は通常800℃以下、好ましくは300～800℃とする。300℃以上とすることにより、微粒子表面のアルキル基が消失し、表面のシラノール基が置換していない無水シリカ微粒子が得ら

れる。撈水性シリカ微粒子の場合は、粒子表面のアルキル基を消失させないため、好ましくは300℃以下、より好ましくは150～250℃で、24時間程度乾燥を行う。

【0012】こうして本発明方法によって得られる無水シリカ微粒子は、 SiO_2 が99%以上の組成を有し、乾燥又は焼成後は容器に入れて振る程度の弱い力でサブミクロン粉末となるほぐれやすい粉体として得られる。

【0013】

【発明の効果】本発明方法によれば、入手容易な粘土鉱物を原料として、表面活性の損なわれにくい、比較的温和な処理を行う、低コストの工程によって、高い比表面積を持つサブミクロン粒子の形状の無水シリカを得ることができる。また、共沸脱水、乾燥、焼成の条件を変更するだけで、無水シリカ微粒子の表面のシラノール基の置換状態を変えることができ、撈水性の表面とすることも、乾式法で得られる無水シリカと同様の表面とすることもできる。したがって、あらためて表面処理の工程を行わなくとも高い撈水性を有する超微細の無水シリカ微粒子を得られるという優れた作用効果を奏する。

【0014】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

実施例1

酸性白土原鉱（宮城県刈田郡遠刈田産、水分16.7重量%）2kgに水を加え、濃度23.8%として湿式粉砕後、土砂分離したスラリー（濃度20.4重量%）に濃硫酸を加え、硫酸濃度35%に調整した。これを70℃に加熱し、36時間反応を行った。この途中で少量のサンプルをとり、水洗、乾燥、粉砕してX線回折の測定を行った。結果を図1に示す。この結果より、24時間後にスメクタイトのピークはほとんど消滅し、不純物として石英が認められるが、非晶質ケイ酸によるブロードな回折線となっている。したがって、24時間以上の硫酸処理で、非晶質化したことがわかる。非晶質化後の試料の比表面積（BET法）は465 m^2/g であった。

【0015】36時間硫酸処理した試料を真空ろ過機でろ別後、ろ紙上のシリカヒドロゲルを水洗し、ハイドロサルファイトで脱鉄処理後、亜塩素酸ソーダ溶液で脱色精製し、水200mlを加え、ボールミルで湿式粉砕してシリカ分散液（ゾル、 SiO_2 濃度15重量%）を得た。このシリカ分散液200gを1リットル容量の三口フラスコに入れ、1-ブタノール500mlを加え、マントルヒーターで加熱、撈拌しながら共沸脱水した。蒸発する水と1-ブタノールはコンデンサーで冷却して捕集した。共沸脱水の途中、1-ブタノールを随時追加して加えた。フラスコ内の温度が1-ブタノールの沸点（117.3℃）に達したときに加熱を止め、冷却後、ろ過により母液を分離した。フィルターケーキを乾燥器

で120℃で24時間乾燥し、無水シリカの乾燥物10.9gを得た。さらに乾燥物の一部を電気炉で600℃で3時間焼成し、無水シリカの焼成物5.2gを得た。この無水シリカの乾燥物、焼成物はともにかさ高く、容器に入れて振る程度の弱い力で容易に微粉末になった。微粉末の粒径を遠心沈降粒度測定機（島津製作所社製、SA-CP3L）で測定したところ、ともに平均0.85 μm で、サブミクロン微粉末であった。乾燥物から得た微粉末と、焼成物から得た微粉末のそれぞれの比表面積をBET法で測定したところ、乾燥微粉末は400 m^2/g 、焼成微粉末は450 m^2/g であった。また、透過型電子顕微鏡（日本電子社製、JEM-2010）で観察した結果、ともに10nm程度の一次粒子が確認された。また、乾燥微粉末と焼成微粉末をそれぞれFT-IR（日本分光社製、FT-IR-7300）で測定したところ、乾燥微粉末にはブチル基のピークが認められた。この乾燥微粉末を水を入れたビーカー中に落とすと懸濁した。焼成微粉末ではブチル基のピークは消失しており、乾式法で得た無水シリカと同様の表面状態であった。

【0016】実施例2

実施例1と全く同様にしてシリカ分散液（ゾル、 SiO_2 濃度15重量%）を得、これに酸触媒として濃硫酸を加えてpHを2に調整した。これを実施例1と全く同様にして1-ブタノールで共沸脱水し、乾燥、焼成を行い、撈水性シリカの乾燥物及び無水シリカの焼成物を得た。これらの乾燥物、焼成物も実施例1で得たものと同様に、かさ高く、容器に入れて振る程度の弱い力で容易に微粉末となった。実施例1と同様にして微粉末の平均粒径を測定したところ、乾燥微粉末は0.82 μm 、焼成微粉末は0.80 μm であった。これらを実施例1と同様にFT-IRで測定したところ、乾燥微粉末にはブチル基のピークが認められた。この乾燥微粉末は、水を入れたビーカー中に落とし撈拌しても懸濁することなく、長時間安定に浮き、強い撈水性を示した。焼成微粉末ではブチル基のピークは消失しており、乾式法で得た無水シリカと同様の表面状態であった。

【0017】実施例1、2の結果をまとめて表1に示す。比較として、シリカヒドロゲルを水に分散せずに直接共沸脱水した以外は実施例1と同様にして得た乾燥物、焼成物の値も併せて表1に示した。本発明方法で得られる乾燥物及び焼成物は、ともにかさ高く、容器に入れて振る程度の弱い力で容易に微粉末化した。比較例の試料の乾燥物及び焼成物は、一部微粉化しているもののゲルの塊がそのまま硬い凝集塊を形成しており、容器に入れて振る程度では、その塊は粉末化しなかった。

【0018】

【表1】

7
表1

8

	酸 触 媒	乾燥/焼成	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	撥 水 性
実施例1	なし	乾燥物	0.85	400	なし
		焼成物	0.85	450	なし
実施例2	使用	乾燥物	0.82	510	強い
		焼成物	0.80	650	なし
比較例	なし	乾燥物	2.85	280	なし
		焼成物	2.87	300	なし

【0019】実施例3

蛇紋岩（高知県高岡郡日高村産）を200メッシュ（粒径 $74\mu\text{m}$ ）以下に粉碎し、2万ガウスで湿式磁選した試料2kgを10リットル容の容器に入れ、5M硫酸7.5リットルを加え、100℃で攪拌しながら24時間反応した。途中で少量のサンプルを取り、実施例1と同様にX線回折を測定した。結果を図2に示す。この結果より12時間以上の反応で非晶質化していることがわかる。24時間酸処理した試料を実施例1と同様に湿式粉碎してシリカ分散液（ゾル、 SiO_2 濃度15重量％）とし、イソプロパノールで共沸脱水し、120℃で24時間乾燥して無水シリカ微粉末29.4gを得た。

【0020】実施例4

アスベスト（カナダ産）2kgを実施例3と全く同様にして粉碎、磁選、酸処理したのち、実施例1と同様の処理を行い、無水シリカ微粉末10.1gを得た。

【0021】実施例5

ゼオライト（栃木県葛生産）2kgについても実施例4と同様の処理を行い、無水シリカ微粉末10.5gを得た。

【0022】実施例6

カオリン（中国産）2kgを湿式法で精製したのち600℃で3時間焼成し、非晶質化したメタカオリンを得た。これについて実施例3と同様の処理を行い、無水シ*

*リカ微粉末29.2gを得た。

【0023】実施例7

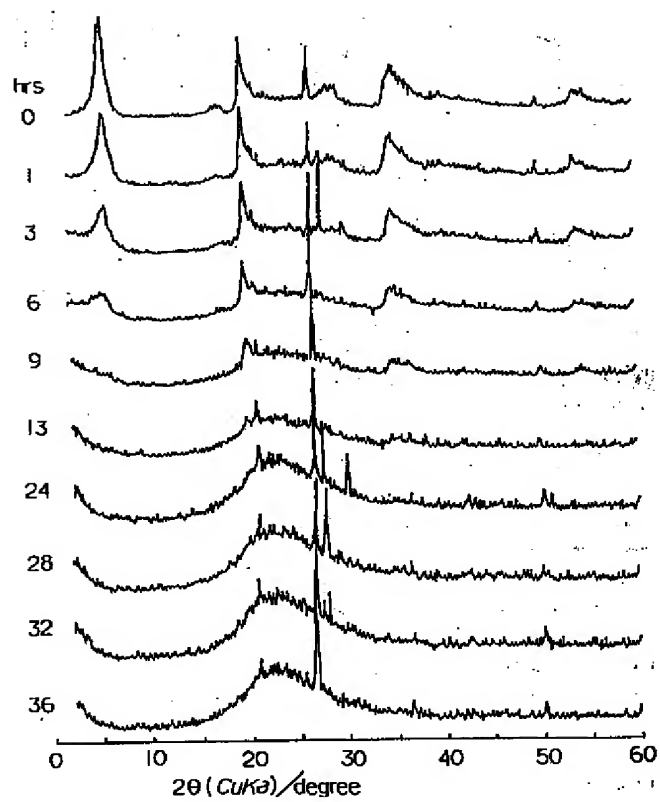
セピオライト（スペイン産）2kgを実施例1と同様に粉碎、酸処理し非晶質化した。この、36時間硫酸処理した試料を真空ろ過機でろ別後、ろ紙上のシリカヒドロゲルを水洗し、イソプロパノール400mlを加え、ボールミルで湿式粉碎してシリカ分散液（ゾル、 SiO_2 濃度15重量％）を得た。このシリカ分散液200mlを1リットル容量の三つ口フラスコに入れ、マントルヒーターで加熱、攪拌しながら共沸脱水した。蒸発するイソプロパノールはコンデンサーで冷却して捕集した。共沸脱水の途中、イソプロパノールを随時追加して加えた。フラスコ内の温度がイソプロパノールの沸点（82.4℃）に達したときに加熱を止め、冷却後、ろ過により母液を分離した。フィルターケーキを乾燥器で120℃で24時間乾燥し、無水シリカの乾燥物10.9gを得た。

【図面の簡単な説明】

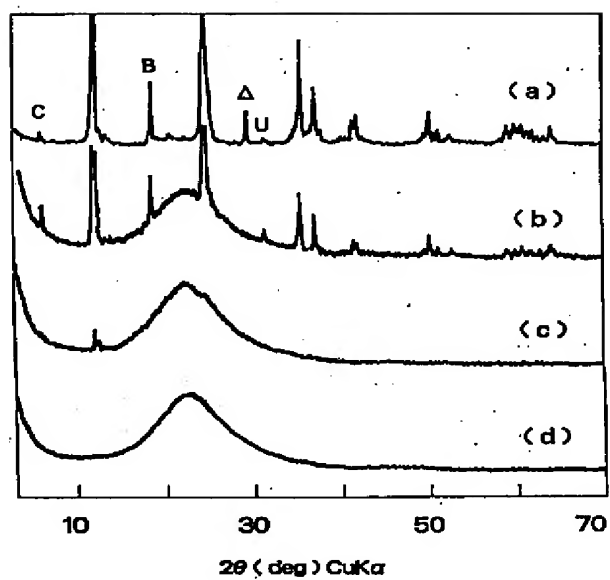
【図1】実施例1で酸性白土を硫酸処理した際の0、1、3、6、9、13、24、28、32、36時間後のX線回折の測定結果である。

【図2】実施例3で蛇紋岩を硫酸処理した際の0、1、2、12、24時間後のX線回折の測定結果である。

【図1】



【図2】



(a) 原盤 (b) 2時間 (c) 12時間
(d) 24時間

DERWENT-ACC-NO: 1997-294625**DERWENT-WEEK:** 199727*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Production of (hydrophobic)
silica microparticles comprises
treating clay minerals containing
silica and/or silicate(s) with
acid, dispersing obtained hydrogen
in water and dehydrating.

INVENTOR: KUWABARA H; MAENO M ; SAKAKIDA A**PATENT-ASSIGNEE:** KUNIMINE KOGYO KK[KUNIN]**PRIORITY-DATA:** 1995JP-293270 (October 17, 1995)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 09110414 A	April 28, 1997	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09110414A	N/A	1995JP- 293270	October 17, 1995

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP	C01B33/154	20060101
CIPS	C01B33/158	20060101
CIPS	C01B33/159	20060101
CIPS	C01B33/18	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09110414 A

BASIC-ABSTRACT:

Production of silica microparticles or hydrophobic silica microparticles comprises treating clay minerals containing silica and/or silicates with acid to form silica hydro-gel which is dispersed into water and/or organic solvent to give a dispersed phase (A), then azeotropically dehydrated with organic solvent and dried and/or calcined. Azeotropic dehydration is carried out in the presence of acid catalyst. Silica concentration of (A) is 5-40 wt.%.

ADVANTAGE - Silica microparticles with high specific surface area are obtained from cheap clay minerals by processing them under moderate conditions without deteriorating their surface activity.

In an example, aqueous slurry containing (20.4 wt. %) acid clay (mainly comprising smectite) was added with concentrated sulphuric acid up to (35 wt.%), heated up to 70 °C and reacted for 36 hours. Then solid in the slurry was isolated by vacuum, rinsed with water, decolorised, added with water and ground to form an aqueous sol (15.0 wt. %). The sol. was added with 1-butanol and the mixture was azeotropically dehydrated and dried at

120 degrees C for 24 hours. Mean diameter of product was 0.85 micron and its specific surface area was 400 m²/g.

TITLE-TERMS: PRODUCE HYDROPHOBIC SILICA
MICROPARTICLES COMPRISE TREAT CLAY
MINERAL CONTAIN SILICATE ACID OBTAIN
HYDROGEN WATER DEHYDRATE

DERWENT-CLASS: E36

CPI-CODES: E31-P01; N06;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code B114 B702 B720
B831 C108 C800 C802 C803 C804
C805 C807 M411 M720 N104 N282
N301 N382 N426 N441 N442 N513
N514 N520 R032 Specific Compounds
R01694 Registry Numbers 107016

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 0304S ; 1694S ;
NUMBERS: 1694P ; 1714S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1997-094984